

19.02.01

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/9241

REC'D 02 MAR 2001

WIPO

PCT

4  
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2000年11月 9日

出願番号

Application Number:

特願2000-342007

出願人

Applicant(s):

セイコーエプソン株式会社

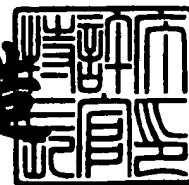
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年12月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3106058

【書類名】 特許願  
【整理番号】 J0082381  
【提出日】 平成12年11月 9日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B01J 35/04  
B01J 37/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内  
【氏名】 藤森 裕司  
【発明者】  
【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内  
【氏名】 宮本 勉  
【特許出願人】  
【識別番号】 000002369  
【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社  
【代表者】 安川 英昭  
【代理人】  
【識別番号】 100093388  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 鈴木 喜三郎  
【連絡先】 0266-52-3139  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100095728  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 上柳 雅誉  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100107261

【弁理士】

【氏名又は名称】 須澤 修

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第371207号

【出願日】 平成11年12月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013044

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711684

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 太陽電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 半導体を用いた太陽電池において、該二酸化チタン半導体表面および該二酸化チタン半導体中には空孔が形成されており、該二酸化チタン半導体は、一对の電極に挟持されており、該二酸化チタン半導体と該一对の電極の少なくとも一方の電極とは、整流障壁をなしていることを特徴とする太陽電池。

【請求項 2】 前記整流障壁は、二酸化チタン半導体と前記一对の電極の少なくとも一方の電極とを接触させることによって形成された整流障壁であり、該整流障壁はダイオード特性を有することを特徴とする請求項 1 記載の太陽電池。

【請求項 3】 前記整流障壁は、二酸化チタン半導体と前記一对の電極の少なくとも一方の電極とを接触させることによって形成されたショットキー障壁であることを特徴とする請求項 1 記載の太陽電池。

【請求項 4】 前記整流障壁は、二酸化チタン半導体と前記一对の電極の少なくとも一方の電極とを接触させることによって形成された PN 接合であることを特徴とする請求項 1 記載の太陽電池。

【請求項 5】 前記二酸化チタン半導体と整流障壁をなす電極は、該二酸化チタン半導体表面および該二酸化チタン半導体中に、浸透するように形成されることを特徴とする請求項 1 記載の太陽電池。

【請求項 6】 前記二酸化チタン半導体は、空孔率が 5～90%であることを特徴とする請求項 1 記載の太陽電池。

【請求項 7】 前記二酸化チタン半導体は、空孔率が 15～50%であることを特徴とする請求項 1 記載の太陽電池。

【請求項 8】 前記二酸化チタン半導体は、空孔率が 20～40%であることを特徴とする請求項 1 記載の太陽電池。

【請求項 9】 前記二酸化チタン半導体は、多孔質状態であり、フラクタル構造であることを特徴とする請求項 1 記載の太陽電池。

【請求項 10】 前記二酸化チタン半導体と整流障壁をなす電極は、ITO

等からなる透明電極、またはAl, Ni, Cr, Pt, Ag, Au, Cu, Mo, Ti, Ta等からなる金属またはこれらからなる金属合金であることを特徴とする請求項1記載の太陽電池。

【請求項11】 前記二酸化チタン半導体と整流障壁をなす電極は、ヨウ化物であることを特徴とする請求項1記載の太陽電池。

【請求項12】 前記二酸化チタン半導体と整流障壁をなす電極は、CuI（ヨウ化銀）であることを特徴とする請求項1記載の太陽電池。

【請求項13】 前記二酸化チタン半導体と整流障壁をなす電極は、AgI（ヨウ化銀）であることを特徴とする請求項1記載の太陽電池。

【請求項14】 前記電極は、蒸着法によって形成されていることを特徴とする請求項1記載の太陽電池。

【請求項15】 前記電極は、スパッタ法によって形成されていることを特徴とする請求項1記載の太陽電池。

【請求項16】 前記電極は、印刷法によって形成されていることを特徴とする請求項1記載の太陽電池。

【請求項17】 前記二酸化チタン半導体は可視光を吸収するための可視光化処理がされていることを特徴とする請求項1記載の太陽電池。

【請求項18】 前記二酸化チタン半導体には、有機色素が吸着されてなることを特徴とする請求項1記載の太陽電池。

【請求項19】 前記二酸化チタン半導体には、無機色素が吸着されてなることを特徴とする請求項1記載の太陽電池。

【請求項20】 前記二酸化チタン半導体に吸着されてなる無機色素は、無機物炭素からなることを特徴とする請求項1記載の太陽電池。

【請求項21】 前記二酸化チタン半導体に吸着されてなる無機色素は、炭素に着色した無機物からなることを特徴とする請求項1記載の太陽電池。

【請求項22】 前記二酸化チタン半導体は酸素欠陥を有することを特徴とする請求項1記載の太陽電池。

【請求項23】 前記二酸化チタン半導体はCr、Vなどの不純物を含んでいることを特徴とする請求項1記載の太陽電池。

【請求項 24】 前記二酸化チタン半導体はMoを含んでいることを特徴とする請求項 1 記載の太陽電池。

【請求項 25】 二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 半導体を用いた太陽電池ユニットにおいて、該太陽電池ユニットは、該二酸化チタン半導体表面および該二酸化チタン半導体中に、空孔が形成され、一対の電極に挟持された該二酸化チタン半導体からなる太陽電池と、該太陽電池を挟持してなる第 1 の基板と第 2 の基板からなることを特徴とする太陽電池ユニット。

【請求項 26】 該第 1 の基板または第 2 の基板のうち、少なくとも太陽光等の光が入射する側とは反対側の基板上には、該太陽光等の光を反射する反射膜が塗布または配置されてなることを特徴とする請求項 25 記載の太陽電池ユニット。

【請求項 27】 該第 1 の基板と第 2 の基板間には、アルゴンガス等からなる不活性ガスが封入されてなることを特徴とする請求項 25 記載の太陽電池ユニット。

【請求項 28】 該第 1 の基板または第 2 の基板のうち、少なくとも太陽光等の光が入射する側の基板は、ガラス、プラスチック、樹脂等からなる透明基板または半透明基板であることを特徴とする請求項 25 記載の太陽電池ユニット。

【請求項 29】 該第 1 の基板または第 2 の基板のうち、少なくとも太陽光等の光が入射する側の基板の表面または裏面には、反射防止膜が塗布または配置されてなることを特徴とする請求項 25 記載の太陽電池ユニット。

【請求項 30】 該第 1 の基板または第 2 の基板のうち、少なくとも太陽光等の光が入射する側の基板の表面には、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 等からなる光触媒膜が塗布または配置されてなることを特徴とする請求項 25 記載の太陽電池ユニット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は半導体、これを用いた太陽電池及びその製造方法に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

従来から、環境にやさしい電源として、シリコンを用いた太陽電池が注目を集めている。シリコンを用いた太陽電池の中には、人工衛星等に用いられる単結晶シリコン型の太陽電池もあるが、実用的なものとしては、特に多結晶シリコンを用いた太陽電池や、アモルファスシリコンを用いた太陽電池が、産業用や家庭用として実用化が始まっている。

## 【0003】

しかしながら、これらのシリコンを用いた太陽電池は、いずれもCVD（化学的気相成長）法等の真空プロセスを用いるため、製造コストが高く、また、これらのプロセスにおいて、多大な熱量や電気を使うため、製造に必要なエネルギーと太陽電池が生み出すエネルギーとのバランスが非常に悪く、必ずしも省エネルギーな電源とは言えなかった。

## 【0004】

これに対し、いわゆる“湿式太陽電池”とか“第4世代の光電池”などと呼ばれる新型の太陽電池が1991年にグレッツェルらにより、提案されている。この湿式太陽電池は、図8に示されるように、半導体であるチタニア801（二酸化チタン）を一方の電極とし、他の電極802には、例えば、白金電極やITOなどを用い、これらの電極間にヨウ素等の電解質溶液803を用いるものである。

## 【0005】

反応原理としては、太陽光等の光を受けた半導体のチタニア（ $\text{TiO}_2$ ）がその電子を受けて電極へと引き渡し、その後チタニア電極に残ったホール（ $h^+$ ）はヨウ素イオンを還元し、 $\text{I}^-$ を $\text{I}_3^-$ へと変える。この還元されたヨウ素イオンは対極で再び電子を受けて酸化され、両極間をサイクルすることによって電池となるというものである。

## 【0006】

この湿式太陽電池においては、チタニアを電極に用いただけでは、太陽光のうち主として紫外線のみしか効率的に用いることができない。したがって、チタニアに有機色素等を混ぜることにより、可視光領域まで光の吸収を増感させている。このため、一般的には、色素増感型太陽電池ともいわれる。この湿式太陽電池

は、材料が安価であることと作製に真空プロセス等の大掛かりな設備を必要としないことから低コストの太陽電池として多くの期待を集めている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この色素増感型太陽電池は、ヨウ素溶液等の電解質を用いる湿式の太陽電池であるため、太陽電池セルの中に電解質であるヨウ素溶液等をシール材等により封止しなければならないが、封止が破れると液洩れが発生するなどの問題点が多かった。

【0008】

この色素増感型太陽電池は、太陽電池としての実用的な寿命を有することができなかった。また、ただ単に平板のチタニア電極を用いたのでは、太陽光の吸収面積が小さいため、実用的な電流や、電圧を確保することができなかった。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の太陽電池は、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 半導体を用いた太陽電池において、該二酸化チタン半導体表面および該二酸化チタン半導体中には空孔が形成されてなり、該二酸化チタン半導体は、一対の電極に挟持されてなり、該二酸化チタン半導体と該一対の電極の少なくとも一方の電極とは、整流障壁をなしていることを特徴とする。

【0010】

前記整流障壁は、二酸化チタン半導体と前記一対の電極の少なくとも一方の電極とを接触させることによって形成された整流障壁であり、該整流障壁はダイオード特性を有することを特徴とする。

【0011】

前記整流障壁は、二酸化チタン半導体と前記一対の電極の少なくとも一方の電極とを接触させることによって形成されたショットキー障壁であることを特徴とする。

【0012】

前記整流障壁は、二酸化チタン半導体と前記一対の電極の少なくとも一方の電



極とを接触させることによって形成されたPN接合であることを特徴とする。

【0013】

前記二酸化チタン半導体と整流障壁をなす電極は、該二酸化チタン半導体表面および該二酸化チタン半導体中に、浸透するように形成されてなることを特徴とする。

【0014】

前記二酸化チタン半導体は、空孔率が5～90%であることを特徴とする。

【0015】

前記二酸化チタン半導体は、空孔率が15～50%であることを特徴とする。

【0016】

前記二酸化チタン半導体は、空孔率が20～40%であることを特徴とする。

【0017】

前記二酸化チタン半導体は、多孔質状態であり、フラクタル構造であることを特徴とする。

【0018】

前記二酸化チタン半導体と整流障壁をなす電極は、ITO等からなる透明電極、またはAl, Ni, Cr, Pt, Ag, Au, Cu, Mo, Ti, Ta等からなる金属またはこれらからなる金属合金であることを特徴とする。

【0019】

前記二酸化チタン半導体と整流障壁をなす電極は、固体のヨウ化物であることを特徴とする。

【0020】

前記二酸化チタン半導体と整流障壁をなす電極は、CuI（ヨウ化銀）であることを特徴とする。

【0021】

前記二酸化チタン半導体と整流障壁をなす電極は、AgI（ヨウ化銀）であることを特徴とする。

【0022】

前記電極は、蒸着法によって形成されていることを特徴とする。

【0023】

前記電極は、スパッタ法によって形成されていることを特徴とする。

【0024】

前記電極は、印刷法によって形成されていることを特徴とする。

【0025】

前記二酸化チタン半導体は可視光を吸収するための可視光化処理がされていることを特徴とする。

【0026】

前記二酸化チタン半導体には、有機色素が吸着されてなることを特徴とする。

【0027】

前記二酸化チタン半導体には、無機色素が吸着されてなることを特徴とする。

【0028】

前記二酸化チタン半導体に吸着されてなる無機色素は、無機物炭素からなることを特徴とする。

【0029】

前記二酸化チタン半導体に吸着されてなる無機色素は、炭素に着色した無機物からなることを特徴とする。

【0030】

前記二酸化チタン半導体は酸素欠陥を有することを特徴とする。

【0031】

前記二酸化チタン半導体はCr、Vなどの不純物を含んでいることを特徴とする。

【0032】

前記二酸化チタン半導体はMoを含んでいることを特徴とする。

【0033】

本発明の二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 半導体を用いた太陽電池ユニットは、該二酸化チタン半導体表面および該二酸化チタン半導体中に、空孔が形成され、一対の電極に挟持された該二酸化チタン半導体からなる太陽電池と、該太陽電池を挟持してなる第1の基板と第2の基板からなることを特徴とする太陽電池ユニット

## 【 0 0 3 4 】

該第 1 の基板または第 2 の基板のうち、少なくとも太陽光等の光が入射する側とは反対側の基板上には、該太陽光等の光を反射する反射膜膜が塗布または配置されてなることを特徴とする。

## 【 0 0 3 5 】

該第 1 の基板と第 2 の基板間には、アルゴンガス等からなる不活性ガスが封入されてなることを特徴とする。

## 【 0 0 3 6 】

該第 1 の基板または第 2 の基板のうち、少なくとも太陽光等の光が入射する側の基板は、ガラス、プラスチック、樹脂等からなる透明基板または半透明基板であることを特徴とする。

## 【 0 0 3 7 】

該第 1 の基板または第 2 の基板のうち、少なくとも太陽光等の光が入射する側の基板の表面または裏面には、反射防止膜が塗布または配置されてなることを特徴とする。

## 【 0 0 3 8 】

該第 1 の基板または第 2 の基板のうち、少なくとも太陽光等の光が入射する側の基板の表面には、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 等からなる光触媒膜が塗布または配置されてなることを特徴とする。

## 【 0 0 3 9 】

## 【発明の実施の形態】

次に、本発明に係る実施形態について図面を用いて詳細に説明する。図 1 から図 6 は本発明に係る太陽電池の構造、回路等を模式的に示す図面である。

## 【 0 0 4 0 】

## 第 1 実施形態

図 1 は本発明に係る半導体を用いた太陽電池の実施形態である太陽電池セル 100 の構造を模式的に示す概略図である。

## 【 0 0 4 1 】

太陽電池セル100は、ガラス基板、金属基板等からなる第1の基板104上にITO等からなる透明電極または金属電極(Al, Ni, Cr, Pt, Ag, Au, Cu, Mo, Ti, Ta等からなる金属またはこれらからなる合金CuI, AgI, Ag<sub>2</sub>S, RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>, AgBr,  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(NaO·nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)等からなる第1の電極103が形成されている。

【0042】

この第1の電極103上には、アナターゼ型の二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)半導体101が形成されている。二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)半導体は、n型の半導体である。

【0043】

このアナターゼ型の二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)半導体101上には、串歯状(ストライプ状)の第2の電極102が形成されている。図1では、電極本数は、3本のみ記載されているが、実際には、さらに複数のストライプ状の串歯電極を有する。

【0044】

また、図2に示すようにアナターゼ型の二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)半導体201上の第2の電極202は、二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)半導体201の一部または全面を覆うようなベタの全面電極でもかまわない。

【0045】

第2の電極202上には、この電極を支持するための第3の電極205が形成されていてもかまわない。この第3の電極はガラス基板、金属基板等からなる基板上にITO等からなる透明電極または金属電極(Al, Ni, Cr, Pt, Ag, Au, Cu, Mo, Ti, Ta等からなる金属またはこれらからなる合金)からなる。

【0046】

本発明においては、図1および図2に示されるように、第2の電極102、202は、金属電極(Al, Ni, Cr, Pt, Ag, Au, Cu, Mo, Ti, Ta等からなる金属またはこれらからなる合金CuI, AgI, CuBr, Ag<sub>2</sub>S, RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>, AgBr,  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(NaO·nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>))等からな

る。

【0047】

この場合、図1および図2に示されるように、チタニア半導体101、201と、前記第1の電極または前記第2の電極は接触しているので、前記チタニア半導体101、201と、前記第1の電極または前記第2の電極の界面には、両者の仕事関数の差に相当する高さの整流障壁（ショットキー障壁またはPN接合）が形成されており、整流作用が生じる。

【0048】

たとえば、二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）半導体と第二の電極102、202を接触させ、この二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）半導体よりも第二の電極102、202の仕事関数を大きくすれば、ショットキー障壁またはPN接合等により、整流作用が生じる。

【0049】

この様子を等価回路で表すと、図5に記載されたように、ダイオード510を有する電流の循環回路が形成されている。

【0050】

このとき、チタニア半導体101、201と第2の電極102、202の界面周辺に太陽光等の光線が当たることによってチタニア半導体と第2の電極の界面周辺で、電子が励起され、電子とホール（正孔）が発生する。発生した電子とホール（正孔）は、等価回路である図5で示したように、電流を発生し、太陽電池の電流のループができる。

【0051】

図3および図4は、本発明に係わる実施形態である太陽電池の構造を示す。

【0052】

図3は、図1、図2に示す太陽電池の金属電極102が形成されていない二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）半導体の部分に太陽光が当たっている様子を示している。

【0053】

図4は、図1に示す太陽電池の金属電極102および金属電極102が形成されていない二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）半導体の部分に太陽光が当たっている様子

を示している。

【0054】

図3または図4の矢印のそれぞれは、光の進行方向を示しており、光が二酸化チタン半導体の表面もしくは空孔中に入射している様子を示している。

【0055】

図4に示されるように、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 半導体と金属電極402とは、接触しており、ショットキー障壁またはPN接合を作っている。

【0056】

このとき、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 半導体の表面に形成された金属電極402は、図4に示すように、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 半導体401の空孔中に浸透して形成される。これによって、金属(金属電極402)－半導体(二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 半導体401)間に形成されるショットキー障壁またはPN接合の表面積が増加する。

二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 半導体表面に形成された金属電極402は、ITO等からなる透明電極またはAl, Ni, Cr, Pt, Ag, Au, Cu, Mo, Ti, Ta等からなる金属またはこれらからなる合金CuI, AgI,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , CuBr, AgBr,  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{NaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 等で形成され、蒸着法、スパッタ法、印刷法等によって、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 半導体表面に形成される。

例えば、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 半導体表面に形成された金属電極402をCuI (ヨウ化銅) とする場合には、CuIをアセトニトリル等の溶媒に溶かして飽和溶液にし、二酸化チタン半導体の表面または図2に示す第3の電極205上に、滴下して100～180℃に加熱して形成することによって金属電極402が得られる。

【0057】

上述したように、本発明の二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 半導体は、空孔率が非常に大きいので、太陽光は、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 半導体の表面以外にも、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 半導体の空孔部にも入射し、図3および図4の矢印が示すように、空孔内で何度も多重反射して、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 半導体に光

起電力効果を起こさせる。

【0058】

すなわち、整流作用を有する金属と半導体の接触部（ショットキー障壁部またはPN接合部）には、界面電位があって、障壁の電場が存在するので、界面付近に価電子帯と伝導帯の間隔よりも大きいエネルギーをもつ光（光子）を入射させると、作られた電子と正孔が界面の電場のために引き分けられ、電位差（光起電力）が生じる。

【0059】

したがって、この接触部（ショットキー障壁部またはPN接合部）に図5のような外部回路をつなげば、光励起電流が得られ、太陽電池となる。

【0060】

なお、二酸化チタン半導体の空孔中に入射した光は、図3または図4に示されるように、空孔中を何度も反射し、一部の光は、下方向に抜けるが、図1に示される平面上の下部電極103または、図7に示される反射板614により、反射され、再び二酸化チタン半導体の表面もしくは空孔中に入射し、光起電力を起こす。

【0061】

このチタニア半導体301、401の詳しい製造方法については、別途詳述するが、このチタニア半導体301、401は、10nm～100μm程度の粒径からなるチタン（Ti）の微粉末を焼結することにより、酸化して形成したアナターゼ型の二酸化チタンからなる酸化物半導体、もしくは、5～2000nm程度の粒径からなるアナターゼ型のチタニア（TiO<sub>2</sub>）の微粉末を焼成することにより形成した酸化物半導体である。

【0062】

これらの二酸化チタン半導体301または401は、空孔率（または気孔率）が極めて高く多孔質状態（ポーラス状態）で、いわゆるフラクタル構造をしている。

【0063】

図3および図4に示すように、二酸化チタン半導体301または401の多孔

質状態（ポーラス状態）は、より具体的には空孔率（または気孔率）が5～90%であるアナターゼ型のチタニア半導体からなる。これらの二酸化チタン半導体301または401は、好ましくは空孔率（または気孔率）が15～50%であり、さらに好ましくは、20～40%アナターゼ型のチタニア半導体である。

【0064】

このように、空孔率（または気孔率）を極めて高くすることにより、平板でチタニア電極を形成した場合に比べて、チタニアの表面積が極端に増大する。たとえば、 $1\text{ cm}^2$ のところに存在するチタニアの表面積を1000～10000  $\text{cm}^2$ にすることができる。これによって、チタニアと太陽光との接触面積も増大するので、計算上は、1000～10000倍の電流が発生することになる。

【0065】

## 第2実施形態

通常のチタニア半導体は、太陽光のうち紫外光にしか反応しないが、本発明のチタニア半導体は、太陽光等の光の吸収波長を増感し、可視光領域の光まで反応するための処理がされている。

【0066】

具体的には、①色素をチタニア半導体の多孔質体表面に吸着させる方法（色素吸着法）、②チタニアに酸素欠陥を作り、バンドギャップを低減させ、可視光対応させる方法（酸素欠陥法）、③チタニア中に微量の不純物をドーピングする方法（不純物ドーピング法）などが考えられる。

【0067】

まず、①の方法（色素吸着法）について、詳述する。

【0068】

第3図および第4図に示すように、チタニア半導体301、401は、10 nm～100  $\mu\text{m}$ 程度の粒径からなるチタン（Ti）の微粉末を焼結することにより、酸化して形成したアナターゼ型の二酸化チタンからなる酸化物半導体、もしくは、5～2000 nm程度の粒径からなるアナターゼ型のチタニア（ $\text{TiO}_2$ ）の微粉末を焼成することにより形成した酸化物半導体である。

【0069】



これらの二酸化チタン半導体 3 0 1 または 4 0 1 は、空孔率（または気孔率）が極めて高く多孔質状態（ポーラス状態）で、いわゆるフラクタル構造をしている。

#### 【 0 0 7 0 】

図 3 および図 4 に示すように、二酸化チタン半導体 3 0 1 または 4 0 1 の多孔質状態（ポーラス状態）は、より具体的には空孔率（または気孔率）が 5 ～ 9 0 % であるアナターゼ型のチタニア半導体からなる。これらの二酸化チタン半導体 3 0 1 または 4 0 1 は、好ましくは空孔率（または気孔率）が 1 5 ～ 5 0 % であり、さらに好ましくは、2 0 ～ 4 0 % アナターゼ型のチタニア半導体である。

#### 【 0 0 7 1 】

このように、フラクタル構造で、多孔質な二酸化チタン半導体 3 0 1 または 4 0 1 の表面および多孔質部分には、あらかじめ、色素が吸着されている。

#### 【 0 0 7 2 】

色素は、有機色素（ルテニウム錯体等の金属有機色素）、無機色素（無機物炭素等からなるカーボンブラック）等の色素が用いられる。

#### 【 0 0 7 3 】

この色素をあらかじめアルコール等の溶媒に溶かしておき、この溶液に二酸化チタン半導体 3 0 1 または 4 0 1 を浸すこと等により、二酸化チタン半導体 3 0 1 または 4 0 1 の表面および多孔質部分に、色素を吸着させる。この後、溶液から引き上げた二酸化チタン半導体 3 0 1 または 4 0 1 を自然乾燥することにより、色素は二酸化チタン半導体 3 0 1 または 4 0 1 の表面および多孔質部分に吸着される。さらに、色素をより強固に吸着させるためには、6 0 ～ 1 0 0 度程度の温度で、クリーンオープン等で、乾燥することも有効である。

#### 【 0 0 7 4 】

次に、②の方法（酸素欠陥法）について詳述する。

#### 【 0 0 7 5 】

まず、アナターゼ型またはルチル型の二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 粉末を用意する。二酸化チタン粉の平均粒径は、特に限定されないが、例えば、5 nm ～ 1 0  $\mu$  m 程度であるのが好ましく、5 ～ 1 0 0 nm 程度であるのがより好ましい。

【0076】

これらの二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 粉末を600～1000度の温度で還元処理することにより、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 中の酸素が還元され、酸素欠陥を有する二酸化チタン半導体が形成される。このときの二酸化チタン半導体の特性はn型の半導体となる。

【0077】

還元処理の温度が800度を超えはじめるとアナターゼ型の二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の結晶構造がルチル型に変化し始める。したがって、酸素欠陥を有する二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) は、アナターゼ型の状態、アナターゼ型とルチル型の混在状態、ルチル型の状態の3つの状態が考えられる。

【0078】

このとき用いられる還元処理は、水素雰囲気中で行われることが有効である。水素雰囲気中で還元処理した場合には、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 中の酸素の還元が水素により促進されるので、還元処理の温度をより低くすることが出来るので、アナターゼ型の二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) のまま処理することも可能である。

【0079】

次に、⑨の方法（不純物ドーピング法）について詳述する。

【0080】

図6は本発明に係わる実施形態であるチタニア半導体の構造を示す。第6図に示すように、チタニア中には、0.1～2.5  $\mu\text{mol/g}$  の微量のCr（クロム）、V（バナジウム）などの不純物を含んでおり、さらに理想的には1.5～2.0  $\mu\text{mol/g}$  のCr、Vなどの不純物を含んでいることが好ましい。

【0081】

このように、本発明のチタニア半導体は、太陽光等の光の吸収波長を増感し、可視光領域の光まで反応するための処理がされているので、通常のチタニア半導体では効率的に吸収できない400nm以上の可視光（通常、400～750nmの波長の光をいう）を吸収することができるので、太陽光を実用レベルで吸収することができる。太陽電池の効率を大幅に向上させる。

【0082】

### 第3実施形態

つぎに、本発明のチタニア半導体膜101、201の形成方法について詳述する。

【0083】

#### ①粉末成型法

本願発明に用いられるチタニア半導体は、いわゆる粉末射出成形法（Powder Injection Molding：一般的にPIM法と呼ばれる）または、金属射出成形法（Metal Injection Molding：一般的にMIM法と呼ばれる）技術により形成される。

【0084】

すなわち、20～2000nm程度の粒径のチタン微粉末に、体積比で99～50%の樹脂バインダーを添加・混練し、射出成形可能な低粘度（1000～3000P）の原料コンパウンドを形成する。

【0085】

このとき、光の吸収波長域を広げるために添加されるCrまたはVは、Crの酸化物（ $\text{CrO}_3$ ）またはVの酸化物の状態で添加されるか、または純Crまたは純Vの状態で前記原料コンパウンドに添加される。

【0086】

この後、樹脂バインダーを除去するための脱バインダー工程（脱脂工程）を経て、脱バインダーされたチタン微粉末は上述した添加物と共に焼結される。この焼結工程で、チタン微粉末は酸化され、アナターゼ型のチタニア（二酸化チタン）となる。

【0087】

このとき、チタニアは熱的にはルチルが安定であり、アナターゼの結晶構造は900℃以上の加熱でルチルに変化してしまうため、前記脱バインダー工程及び前記焼結工程の温度はチタンがアナターゼ型の酸化物としての結晶構造を保てるように900℃以下で焼結され、酸化が行われなければならない。

【0088】

さらに、焼結工程においては、アナターゼ型の結晶構造を壊さずに、チタニアを合金化するため、焼結助剤として融点が795℃である $\text{MoO}_3$ （モリブデン酸化物）をあらかじめ原料コンパウンドに添加し、チタニアを焼結合金とする。

【0089】

この焼結助剤は、融点が、900℃以下のものなら、 $\text{MoO}_3$ （モリブデン酸化物）に限らず利用が可能である。

【0090】

また、焼結助剤を用いることなくアナターゼ型の二酸化チタン半導体を得る方法としては、チタン微粉末を1200℃程度の真空雰囲気中で一度焼結した後、900℃以下の酸素雰囲気中で再焼結することによってチタンを酸化し、二酸化チタン半導体を形成してもよい。

【0091】

#### ②塗布法

また、チタニア半導体は、半導体材料を、例えば、ディッピング、ドクターブレード、スピコート、刷毛塗り、スプレー塗装、ロールコーター等の各種塗布法、溶射法等の方法により膜状（厚膜および薄膜）に形成することができる。

【0092】

例えば、塗布法によれば、その操作は、極めて簡単であり、かつ、大掛かりな装置も必要としないので、チタニア半導体および太陽電池の製造コストの削減、製造時間の短縮に有利である。また、塗布法によれば、例えばマスキング等を用いることにより、所望のパターン形状のチタニア半導体を容易に得ることができる。

【0093】

以下に、チタニア半導体の塗布法による成形方法について説明する。  
酸化チタン粉末全体としての平均粒径は、特に限定されないが、例えば、5nm～10μm程度であるのが好ましく、5～100nm程度であるのがより好ましい。酸化チタン粉末の平均粒径を前記の範囲内とすることにより、酸化チタン粉末の後述する塗布液（半導体材料）中での均一性が向上する。

【0094】

また、このように酸化チタン粉末の平均粒径を小さくすることにより、得られるチタニア半導体を超多孔質に出来るので、チタニア半導体の受光面は、光との接触面積をより大きくすることができる。さらに、色素等によって、可視光増感した場合のチタニア半導体への色素の吸着量を大幅に向上することが出来る。

【0095】

塗布液（半導体材料）の調整は、まず、5～100nm程度の微粒子の酸化チタン粉末を適量の水（例えば、蒸留水、超純水、イオン交換水、RO水等）に懸濁する。

次に、かかる懸濁液に、例えば硝酸等の安定化剤を添加し、メノウ製（またはアルミナ製）の乳鉢内で十分に混練する。

【0096】

次いで、かかる懸濁液に、前記の水を加えてさらに混練する。このとき、前記安定化剤と水との配合比は、体積比で好ましくは10：90～40：60程度、より好ましくは15：85～30：70程度とし、かかる懸濁液の粘度を、例えば0.2～30cps程度とする。

【0097】

その後、かかる懸濁液に、例えば、最終濃度が0.01～5wt%程度となるように界面活性剤を添加して混練する。これにより、塗布液（半導体材料）を調整する。

【0098】

なお、界面活性剤としては、カチオン性、アニオン性、両イオン性、非イオン性のいずれであってもよいが、好ましくは非イオン性のものが用いられる。

【0099】

また、安定化剤としては、硝酸に代わり、酢酸やアセチルアセトンのような酸化チタンの表面修飾試薬を用いることもできる。

【0100】

また、塗布液（半導体材料）中には、必要に応じて、例えばポリエチレングリコール（PEG）のようなバインダー、可塑剤、酸化防止剤等の各種添加物を添加してもよい。

#### 【0101】

ポリエチレングリコールのようなバインダー、可塑剤、酸化防止剤等の各種添加物の添加は、懸濁液の粘度を上げて、塗布液（半導体材料）をペースト状にするための効果がある。また、PEGは、チタニアペーストの粘度を上昇させるとともに、チタニア半導体の焼成時には、微粒子のチタニアのバインダーとしての働きをする。

#### 【0102】

さらに、PEGは、焼成時にバインダーとしては不要なPEGの成分が揮発することにより、チタニア半導体の多孔質化に貢献する。

#### 【0103】

このような、塗布液を図1または図2に示される第1の電極103、203の上面に、塗布法（例えば、ディッピング等）により、塗布液を塗布・乾燥して半導体材料の膜状体（塗膜）を形成する。また、本発明では、塗布・乾燥の操作を複数回行って積層してもよい。

#### 【0104】

次いで、この半導体材料の膜状体に対して、必要に応じて、例えば、温度250～500℃程度で0.5～3時間程度、熱処理（例えば、焼成等）してチタニア半導体101、201を得る。これにより、単に接触するのに止まっていた酸化チタン粉末同士は、その接触部位に拡散が生じ、酸化チタン粉末同士がある程度固着（固定）するようになる。

#### 【0105】

#### 第4実施形態

図7には、本発明の太陽電池をモジュール化（ユニット化）したときの具体的な実施例を示す。

#### 【0106】

二酸化チタンからなる半導体701は、上部電極702および下部電極703からなる一対の電極で挟持されている。これらの電極は、ITO等からなる透明電極または金属電極（Al, Ni, Cr, Pt, Ag, Au, Cu, Mo, Ti, Ta等からなる金属またはこれらからなる合金CuI, AgI, Ag<sub>2</sub>S, Rb

$\text{Ag}_4\text{I}_5$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{NaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 等からなる。

【0107】

上部電極702は、図1に示すような複数の電極からなるストライプ状の串歯形状の電極であってもかまわないし、図2に示すような全面電極でもかまわない。

【0108】

下部電極703は、図1に示すように、二酸化チタン半導体に接する平面状の電極でも良いし、ストライプ状の串歯電極等の平面でない電極にしても良い。

【0109】

この太陽電池セルに入る太陽光の方向は、電極の形状、膜質によって任意に決定されるものであり、二酸化チタン半導体701の部分に太陽光等の光が当たる。

【0110】

一対の電極により挟持された二酸化チタン半導体からなる太陽電池は、透明なガラス、プラスチック（PET、PI、PPS等）、樹脂等からなる上基板711と下基板715の間に納められ、封止剤713により封止されている。2枚の基板の間には、アルゴン（Ag）等の不活性ガスを入れても良い。

【0111】

下基板715上には、反射膜を形成して、二酸化チタン半導体の中を通り抜けてきた光を反射して再び二酸化チタン半導体の方向へ反射するようにしておいてもよい。

【0112】

また、上基板の表面または裏面には、二酸化チタン半導体からなる太陽電池に入射する光量を多くするために、反射防止膜716が塗られている。

【0113】

また、上基板の最上面には、光触媒機能を有する二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）の薄膜がコートされている。本発明の太陽電池は、発電の用途のために、野外に置かれることが多いが、本願発明の太陽電池の上基板（カバーガラス）に二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）の薄膜をコートすることにより、自動車等から排出される二酸

化炭素や、有機汚染物質から、太陽電池のカバーガラスの汚れや、汚染を防ぐことができる。

【0114】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 電極を用いた太陽電池において、該二酸化チタン電極は空孔率が5～90%であるので、空孔率を極めて高くすることができ、平板でチタニア電極を形成した従来の湿式太陽電池に比べて、チタニアの表面積が極端に増大する。すなわち、 $1\text{ cm}^2$ のところに存在するチタニア微粒子の表面積を $1000\sim10000\text{ cm}^2$ にすることができる。これによって、チタニアの微粒子と太陽光等の光との接触面積も増大するので、計算上は、 $1000\sim10000$ 倍の電流が発生することになる。

【0115】

また、前記二酸化チタン半導体は $0.1\sim2.0\text{ }\mu\text{mol/g}$ のCrまたはVの不純物を含んでいるので、通常のチタニア電極では効率的に吸収できない400nm以上の可視光（通常、400～750nmの波長の光をいう）を吸収することができるようになり、太陽電池の効率を大幅に向上させる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明に係る実施形態としての太陽電池の構造を示す模式的な概略図である。

【図2】 図2は本発明に係る実施形態としての太陽電池の構造を示す模式的な概略図である。

【図3】 図3は本発明に係る実施形態としての太陽電池の構造を示す模式的な概略断面図である。

【図4】 図4は本発明に係る実施形態としての太陽電池の構造を示す模式的な概略断面図である。

【図5】 図5は本発明に係る実施形態としての太陽電池の等価回路を示す図である。

【図6】 図6は本発明に係る実施形態としての太陽電池の構造を示す模式的な概略断面図である。



【図 7】 図 7 は本発明に係る実施形態としての太陽電池のモジュール（ユニット）構造を示す模式的な概略断面図である。

【図 8】 図 8 は従来の湿式太陽電池の構造を模式的に示す概略構成図である。

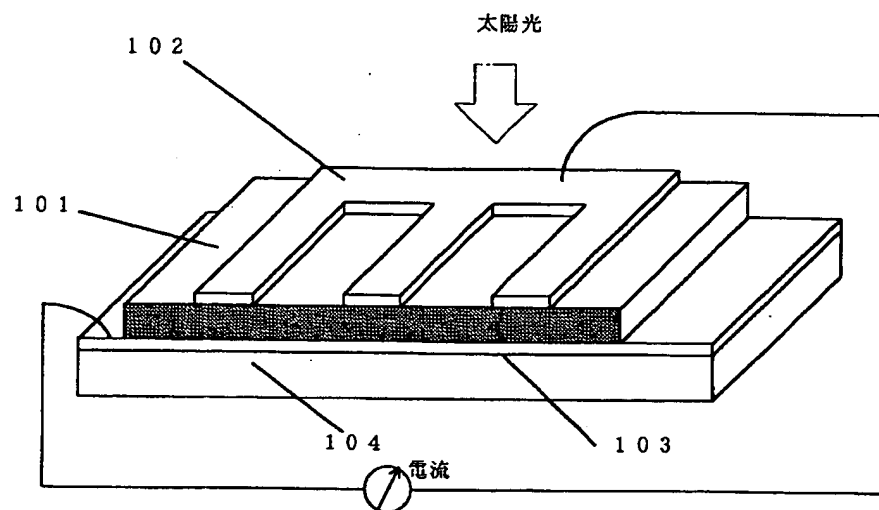
【符号の説明】

1 0 1、2 0 1、4 0 1、6 0 1、7 0 1…	チタニア半導体
1 0 2、2 0 2、4 0 2、6 0 2、7 0 2…	第 2 の電極
1 0 3、2 0 3、6 0 3、7 0 3	… 第 1 の電極
1 0 4、2 0 4、6 0 4	… 基板

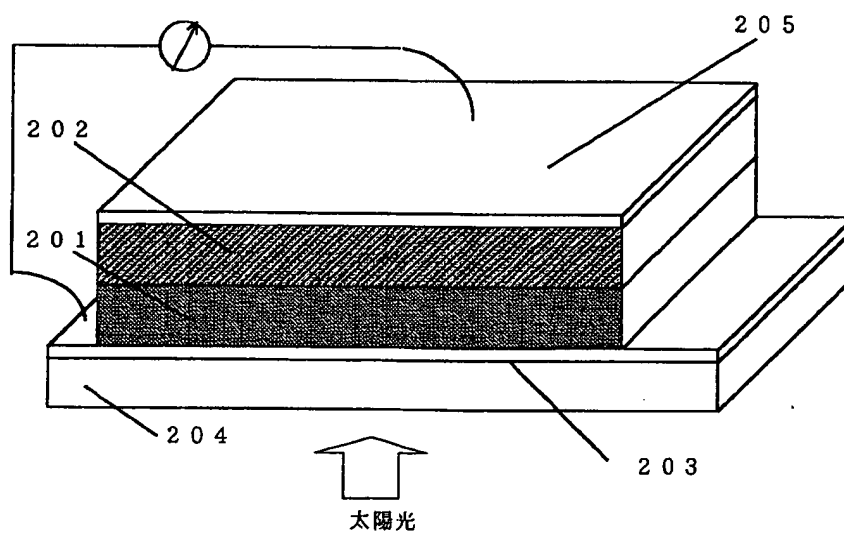
【書類名】 図面

【図1】

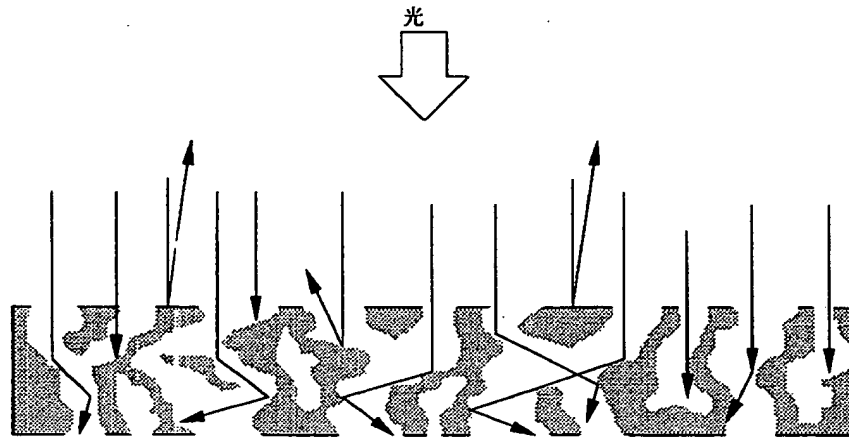
100



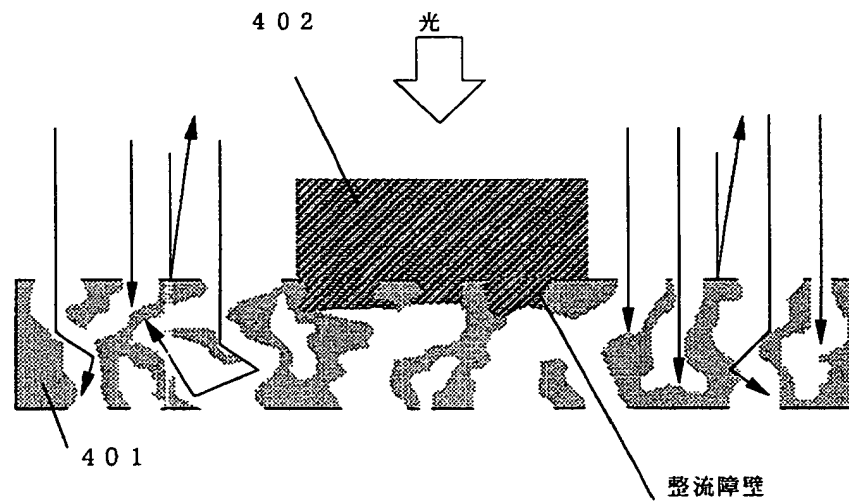
【図2】



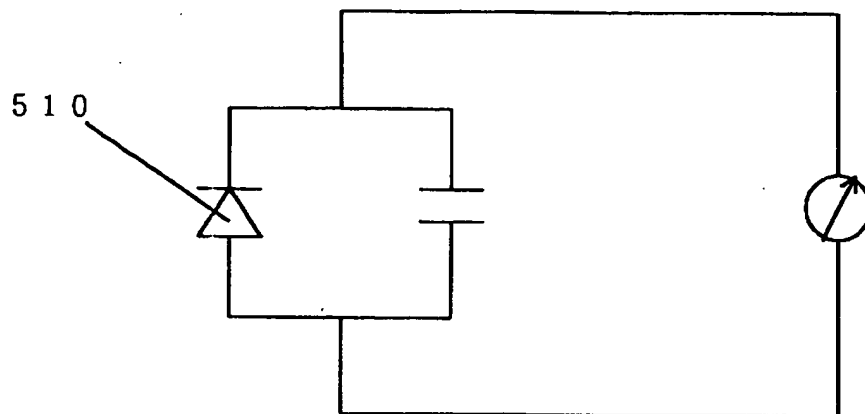
【図3】



【図4】

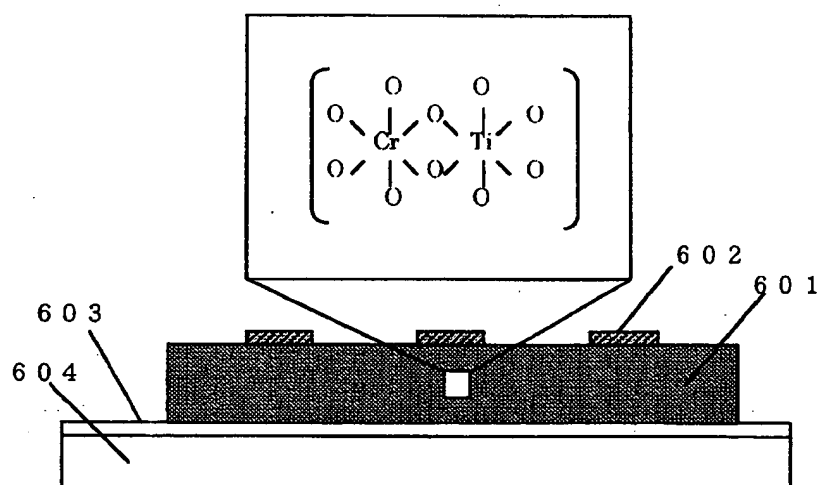


【図5】

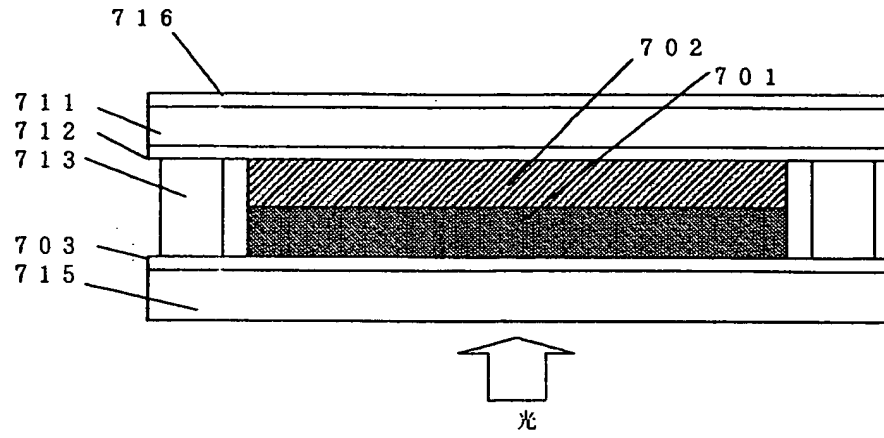


【図6】

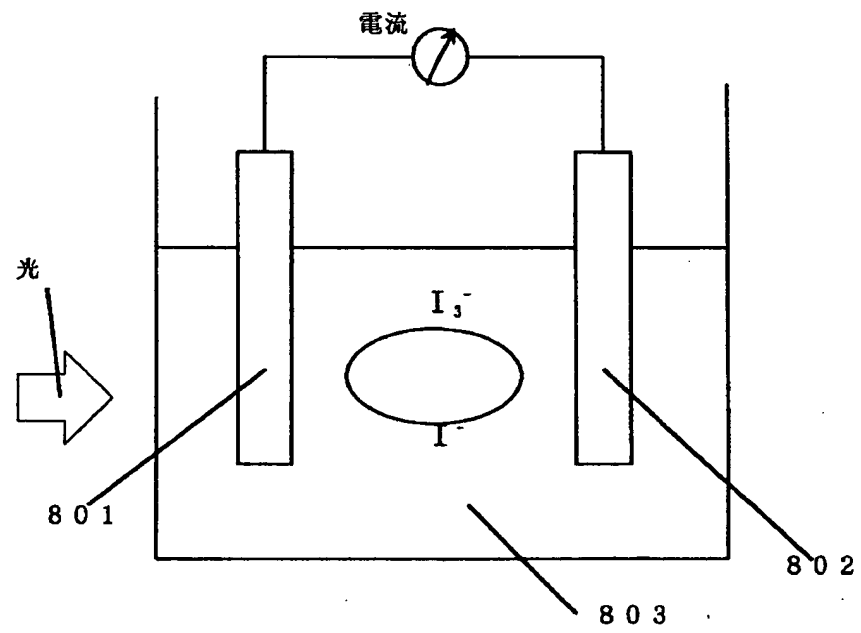
600



【図7】



【図8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来色素増感型太陽電池は、ヨウ素溶液等の電解質を用いる湿式の太陽電池であるため、太陽電池セルの中に電解質であるヨウ素溶液等をシール材等により封止しなければならないが、封止が破れると液洩れが発生するなどの問題点が多かった。また、ただ単に平板のチタニアを用いたのでは、太陽光の吸収面積が小さいため、実用的な電流や、電圧を確保することができなかった。

【解決手段】 本発明の太陽電池は、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 半導体を用いた太陽電池において、前記二酸化チタン半導体は、該二酸化チタン半導体は、一対の電極間に挟持されてなり、該二酸化チタン半導体と該一対の電極の少なくとも一方の電極とは、整流障壁をなしていることを特徴とする。

【選択図】 図1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-342007
受付番号	50001449097
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年11月16日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000002369
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
【氏名又は名称】	セイコーエプソン株式会社

## 【代理人】

【識別番号】	100093388
【住所又は居所】	長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社 知的財産部室内
【氏名又は名称】	鈴木 喜三郎

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100095728
【住所又は居所】	長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社 知的財産部室内
【氏名又は名称】	上柳 雅誉

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100107261
【住所又は居所】	長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社 知的財産部室内
【氏名又は名称】	須澤 修

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002369]

1. 変更年月日 1990年 8月20日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

氏 名 セイコーエプソン株式会社



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**